

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

AG

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-102323

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
C01G 45/00  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/50

(21)Application number : 06-237658

(71)Applicant : FURUKAWA CO LTD  
FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing : 30.09.1994

(72)Inventor : ASAI YOSHIMI  
YAMAMOTO KAZUTOMI  
NAKANO KENJI  
MANGAHARA TOORU  
TANNO SATOSHI

## (54) POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium ion secondary battery with high energy density and less capacity drop even if charge/discharge cycles are repeated for a long time.

CONSTITUTION: A positive electrode material for a lithium ion secondary battery has cubic system spinel structure and is represented by a molecular formula of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_y$  ( $1.1 < x < 1.5$ ,  $4.2 < y < 4.4$ ). The positive electrode material has a lattice constant (a) of 8.16–8.18Å; and a true density (f) of 3.1–3.5g/cm<sup>3</sup>. The positive electrode material is manufactured by mixing Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a raw material of manganese and LiOH.H<sub>2</sub>O as a raw material of lithium, crushing the mixture, then heat-treating the mixture powder in the air at 700–1000° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-102323

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
C 0 1 G 45/00				
H 0 1 M 4/02	C			
4/04	A			
4/50				
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-237658

(22) 出願日 平成6年(1994)9月30日

(71) 出願人 000165974

古河機械金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 000005382

古河電池株式会社

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号

(72) 発明者 浅井 良美

東京都日野市旭ヶ丘3丁目3番33号 古河機械金属株式会社日野研究所内

(74) 代理人 弁理士 森 哲也 (外2名)

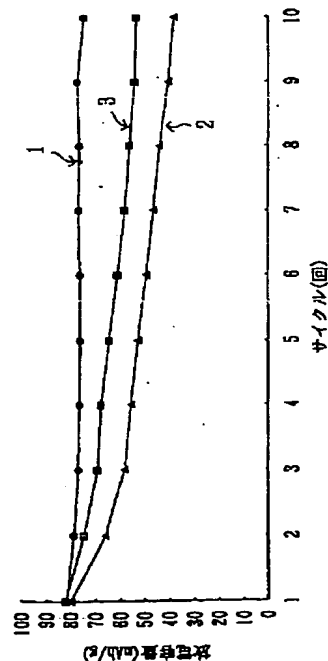
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極材料並びにその製造法

(57) 【要約】

【目的】 高エネルギー密度で長期にわたり充放電を繰り返しても容量の低下が極めて少なく、寿命の長い電池を得る。

【構成】 本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、立方晶スピネル構造で分子式  $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{O}_z$  ( $1.1 \leq x \leq 1.5$ ,  $4.2 < y \leq 4.4$ ) で示される。このリチウムイオン二次電池用正極材料は、格子定数  $a$  が  $8.16 \text{ \AA} \sim 8.18 \text{ \AA}$  の範囲内であり、また、真密度  $\rho$  が  $3.1 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$  の範囲内である。このリチウムイオン二次電池用正極材料は、マンガン原料として  $\text{Mn}_2 \text{O}_3$ 、リチウム原料として  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を使用し、この原料を混合、粉碎した後大気中  $700^\circ \text{C} \sim 1000^\circ \text{C}$  で加熱処理することにより製造される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 立方晶スピネル構造で分子式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  ( $1.1 \leq x \leq 1.5$ ,  $4.2 < y \leq 4.4$ )で示されるリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項2】 格子定数が $8.16 \text{ \AA} \sim 8.18 \text{ \AA}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項3】 真密度が $3.1 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲内であることを特徴とする請求項1または請求項2記載のリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項4】 マンガン原料として $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、リチウム原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を使用し、この原料を混合、粉碎した後大気中 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理することを特徴とする請求項1、請求項2、または請求項3記載のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムイオン二次電池用正極材料並びにその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス技術の進歩に伴い、各種電子機器の小型化、軽量化が進み、その結果として機器内での電池の収納空間も必然的に縮小され狭隘化されている。電池の収納空間の縮小に対応するには、電池の小型化が必要であり、高エネルギー密度で長寿命な電池の開発が望まれている。

【0003】充電が可能な二次電池として、ニッカド電池が実用化されたが、この電池のエネルギー密度は満足すべきものでなく、電池内にカドミウムを含有しているという欠点がある。ニッカド電池に次いで市場に導入された電池は、急速な充電と瞬間に大電流を放電できるニッケル水素型であり、また、同時期にリチウム二次電池も実現された。リチウム二次電池は、使用中に充電するとリチウムがデントライトの結晶になり、電極間でリークし、爆発する事故を惹起して以来、製造が中止された。ニッケル水素型電池は、重いのと体積当たりのエネルギー密度が低いという欠点がある。

【0004】リチウムイオン二次電池は、負極に金属リチウムを使用しないため安全性が高く、高エネルギー密度が得られる電池として最近注目され、多くの技術開発の結果量産が開始された。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウムイオン二次電池の4V級正極材料としては、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造の $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 及び立方晶スピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの物質が知られている。しかし、これらの物質をリチウム二次電池の正極に用いた場合、充放電を繰り返すと早期に容量の低下を招来するため、実用レベルの特性が得難い。そこで、リチウムイオン二次

電池の4V級正極材料の充放電特性の改善が望まれている。

【0006】上記の3つの化合物の中では充放電特性のよい $\text{LiCoO}_2$ が多用されているが、その主要成分であるコバルトは、産出国が非常に限定されることから、高価格であり、政情次第では入手も困難になることがある。 $\text{LiCoO}_2$ の製造は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot y\text{CoCO}_3$ とを混合後、 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成して行われているが、この製造方法では、高エネルギー密度が達成できる酸素不足の化合物、即ち $\text{LiCoO}_{2-x}$ が生成しにくい。

【0007】これに対し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、その製造原料が豊富で価格が安価であり、製造コストも安い。ため、実用化に向けて種々の検討がなされていた。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、 $\text{MnO}_2$ と $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の様なマンガン酸化物とリチウム塩を混合、粉碎後、加熱処理する方法で容易に合成でき、一般にリチウムとマンガンのモル比が化学量論量で1:2のものが製造されていた。この物質は、電池特性の基本である放電容量とサイクル特性が悪く実用的でなかった。

【0008】この発明は、リチウムイオン二次電池における上記問題を解決するものであって、高エネルギー密度で長期にわたり充放電を繰り返しても容量の低下が極めて少なく、寿命の長い電池を得ることのできるリチウムイオン二次電池用正極材料とその製造法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、立方晶スピネル構造で分子式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  ( $1.1 \leq x \leq 1.5$ ,  $4.2 < y \leq 4.4$ )で示される。このリチウムイオン二次電池用正極材料は、格子定数 $a$ が $8.16 \text{ \AA} \sim 8.18 \text{ \AA}$ の範囲内であり、また、真密度 $\rho$ が $3.1 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲内であることを特徴とする。

【0010】このリチウムイオン二次電池用正極材料は、マンガン原料として $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、リチウム原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を使用し、この原料を混合、粉碎した後大気中 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱処理することにより製造される。

## 【0011】

【作用】本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を正極に用いたリチウムイオン二次電池は、極めて容量低下の小さい安定した充放電特性を示す。従来の正極材料の一つとして知られる $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、JCPDS (The joint committee on power diffraction standards) カードによると、格子定数 $a$ が $8.248 \text{ \AA}$ 、真密度 $\rho$ が $4.281 \text{ g/cm}^3$ である。一方、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、分子式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  ( $1.1 \leq x \leq 1.5$ ,  $4.2 < y \leq 4.4$ )で示さ

れ、格子定数 $a$ が $8.16\text{Å} \sim 8.18\text{Å}$ の範囲内であり、また、真密度 $\rho$ が $3.1\text{g/cm}^3 \sim 3.5\text{g/cm}^3$ の範囲内である。

【0012】これらを比較すると、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、従来の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ より結晶中のマンガンを対するリチウムと酸素の割合が多く、格子定数 $a$ が小さく、真密度 $\rho$ が著しく小さくなっていることが分かる。これは、本来Mn原子が存在するサイトにLi原子が置換し、置換したLi原子のイオン半径がMn原子のイオン半径より小さいことから格子定数 $a$ が小さくなるものと思われる。真密度 $\rho$ は結晶の単位胞中に存在すべきMn原子の位置に、Mn原子より質量の小さいLi原子あるいは酸素原子が置換しているために極めて小さくなっているものと思われる。

【0013】リチウムイオン二次電池の充放電反応は、リチウムイオンが正極材料の結晶内をインターカレーションすることによって起こる。正極材料の結晶構造が電池特性に大きく影響する。このことから、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、リチウムイオンが極めて拡散しやすく、また充放電サイクルの繰返しに対しても、容易に破壊されず極めて安定した立方晶スピネル構造を有するものと考えられる。

【0014】この理由の推測としては、結晶内でLi原子と酸素原子が化学量論量よりも多いことが拡散に関与するLi原子量を増加させ、一方過剰な酸素原子はスピネル構造を保持し続けるファンデルワールス層の形成に寄与していると考えられる。出発原料としてMn原子不足による空孔子を有する $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と炭酸塩よりも反応性に乏しい $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を使用することで、空孔子へのLiの侵入拡散反応がより進行し、本発明の分子式 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_y$  ( $1.1 \leq x \leq 1.5$ ,  $4.2 < y \leq 4.4$ )でも立方晶スピネル構造が維持できる。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例について詳細に述べる。マンガンを原料として $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、リチウム原料として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を所定量精秤し、これらをめのう乳鉢を用いて十分混合、粉碎した後、アルミナ製のボートに入れ大気中で加熱処理を行った。この時の加熱温度は $700^\circ\text{C}$ とし、加熱時間は12時間とした。このようにしてリチウムとマンガンのモル比が $1.33:2$ とな

るLi-Mn化合物を合成した。

【0016】なお、比較例として、同様の処理を行ってリチウムとマンガンのモル比が $1:2$ 及び $0.86:2$ となるLi-Mn化合物を合成した。次に、これら3種類のLi-Mn化合物を用いて電極を作成しセルを組み立てた。Li-Mn化合物、カーボンブラック、及びテフロン粉末を、重量比 $90:5:5$ となるよう精秤し、十分に混練後、シート状に圧延し、ステンレス製網状の集電体に圧着したものを作成し正極とした。一方、負極として厚さ $1\text{mm}$ のリチウム箔を正極と同様のステンレス製網状の集電体に圧着したものを作成した。これらの正極と負極はセパレーターを介して重ね合わせ、参照極と共に電解液に浸漬することによって3極セルを構成する。参照極は負極と全く同様のリチウムからなる電極を用いた。電解液は、プロピレンカーボネイトとジメトキシエタンを $1:1$ の割合で混合した液 $1\text{dm}^3$ に、電解質として $1\text{mol}$ の六弗化砒酸リチウムを溶解させて調製した。

【0017】このようにして組み立てられた3種類の異なる正極をもつセルについて、充放電サイクル試験を行った。電流密度 $1.0\text{mA/cm}^2$ 、電圧範囲 $4.3\text{V}/3.0\text{V}$ で充放電を繰返した。その結果を図1に示す。図1において、曲線1は本実施例(リチウムとマンガンのモル比が $1.33:2$ )のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線2はリチウムとマンガンのモル比が $1:2$ のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線3はリチウムとマンガンのモル比が $0.86:2$ のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性を示している。

【0018】上記の3種類のLi-Mn化合物について、X線構造解析を行った結果、これらが立方晶スピネル構造であることが確認された。更に、X線回折図からこれらのLi-Mn化合物の格子定数 $a$ を求めた。また、密度 $\rho$ は、ピクノメーターを用いて求め、化合物中の酸素量は加熱処理前後の重量変化から求めた。

【0019】表1に格子定数 $a$ 、密度 $\rho$ 、及び化合物中の酸素量の値を示す。酸素量は、マンガンを対する酸素のモル比で示した。

【0020】

【表1】

	リチウムとマンガ ンのモル比	格子定数 $a$ $\text{\AA}$	密度 $\rho$ $\text{g/cm}^3$	化合物中酸素量 Mnに対するモル比
実施例	1.33:2	8.169	3.28	2.148
比較例	1:2	8.196	4.29	2.011
比較例	0.86:2	8.350	4.19	1.936

【0021】図1のサイクル特性曲線から明らかなように、本実施例のLi-Mn化合物を正極に使用したセルは、充放電を繰り返したときの容量低下が著しく少なく、1サイクル目に対する10サイクル目の放電容量維持率は91.3%であった。また、表1から、本実施例のLi-Mn化合物は、比較例のLi-Mn化合物に比べて格子定数 $a$ と密度 $\rho$ が小さいことが分かる。

【0022】他の比較例として、従来の製造法で一般に使用されるマンガン原料とリチウム原料とを使用してLi-Mn化合物を合成した。マンガン原料としてMnO<sub>2</sub>、リチウム原料としてLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用し、リチウムとマンガンのモル比を1:2とし、実施例と同様の方法でLi-Mn化合物を合成した後3極セルにして充放電サイクル試験を行った。その結果を図2に示す。曲線4がそのサイクル特性を示している。このLi-Mn化合物は、X線構造解析により立方晶スピネル構造を有することことが確認された。このLi-Mn化合物を正極に使用したセルは、1サイクル目に対する10サイクル目の放電容量維持率は3.4%であった。

【0023】更に他の比較例として、本発明の製造法で使用するマンガン原料と従来の製造法で一般に使用されるリチウム原料とを使用してLi-Mn化合物を合成した。マンガン原料としてMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、リチウム原料としてLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用し、実施例と同様の方法で、リチウムとマンガンのモル比の違う3種類のLi-Mn化合物を合成した後、3極セルにして充放電サイクル試験を行った。その結果を図3に示す。図3において、曲線5はリチウムとマンガンのモル比が1.33:2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線6はリチウムとマンガンのモル比が1:2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線7はリチウムとマンガンのモル比が0.86:2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性を示している。

【0024】これらのLi-Mn化合物は、X線構造解析により立方晶スピネル構造を有することことが確認された。最も容量低下が小さいリチウムとマンガンのモル比が1:2のLi-Mn化合物を正極に使用したセルの、1サイクル目に対する10サイクル目の放電容量維

持率は69.4%であった。更にまた他の比較例として、従来の製造法で一般に使用されるマンガン原料と本発明の製造法で使用するリチウム原料とを使用してLi-Mn化合物を合成した。

【0025】マンガン原料としてMnO<sub>2</sub>、リチウム原料としてLiOH・H<sub>2</sub>Oを使用し、実施例と同様の方法で、リチウムとマンガンのモル比の違う3種類のLi-Mn化合物を合成した後、3極セルにして充放電サイクル試験を行った。その結果を図4に示す。図4において、曲線8はリチウムとマンガンのモル比が1.33:2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線9はリチウムとマンガンのモル比が1:2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性、曲線10はリチウムとマンガンのモル比が0.86:2のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性を示している。

【0026】これらのLi-Mn化合物は、X線構造解析により立方晶スピネル構造を有することことが確認された。最も容量低下が小さいリチウムとマンガンのモル比が0.86:2のLi-Mn化合物を正極に使用したセルの、1サイクル目に対する10サイクル目の放電容量維持率は86.0%であった。図1、図2、図3、図4及び表1を比較して分かるように、本実施例のリチウムとマンガンのモル比が1.33:2であるLi-Mn化合物は、格子定数 $a$ が8.169 $\text{\AA}$ 、密度 $\rho$ が3.28 $\text{g/cm}^3$ であり、これを正極に使用したセルは、長期にわたり充放電を繰り返しても容量の低下が著しく少ない優れた電池特性を示す。この特性は、従来の正極材料として知られるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の特性を大きく上回る。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を用いることにより、高エネルギー密度で長期にわたり充放電を繰り返しても容量の低下が極めて少なく、寿命の長い電池を得ることできる。また、この正極材料は本発明の製造法により、極めて容易に合成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】マンガン原料にMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、リチウム原料にL

7

i OH · H<sub>2</sub> Oを使用して合成した化合物を正極に使用したセルの、充放電サイクルの特性図である。

【図2】マンガン原料にMnO<sub>2</sub>、リチウム原料にLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用して合成した化合物を正極に使用したセルの、充放電サイクルの特性図である。

【図3】マンガン原料にMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、リチウム原料にLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用して合成した化合物を正極に使用したセルの、充放電サイクルの特性図である。

【図4】マンガン原料にMnO<sub>2</sub>、リチウム原料にLiOH · H<sub>2</sub> Oを使用して合成した化合物を正極に使用したセルの、充放電サイクルの特性図である。

【符号の説明】

1 本発明の実施例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

2 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

\* 3 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

4 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

5 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

6 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

7 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

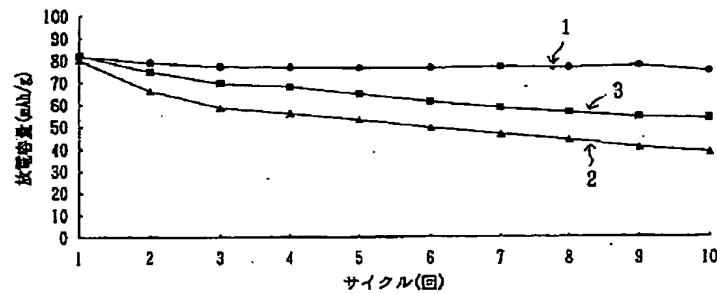
8 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

9 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

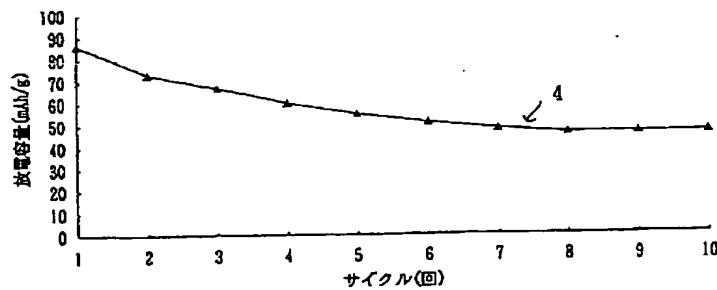
10 比較例のLi-Mn化合物を正極に使用したときのサイクル特性曲線

\*

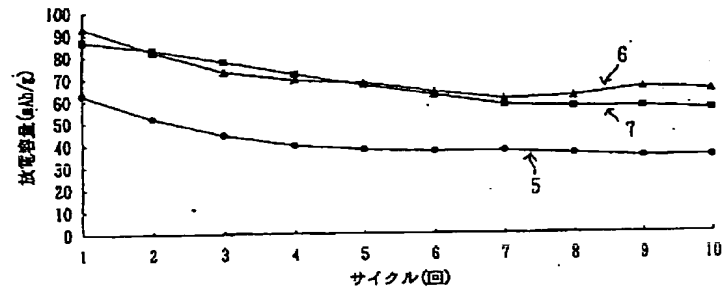
【図1】



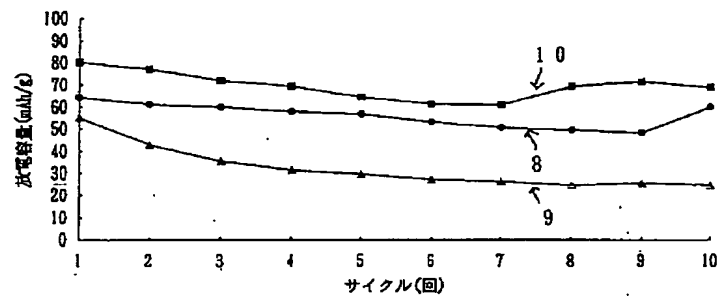
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 一富  
東京都日野市旭ヶ丘3丁目3番33号 古河  
機械金属株式会社日野研究所内

(72)発明者 中野 憲二  
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番6  
号 古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 萬ヶ原 徹  
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番6  
号 古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 丹野 諭  
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23番6  
号 古河電池株式会社いわき事業所内